

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
16. Mai 2002 (16.05.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/38638 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08F 220/18**,  
A61K 7/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/12976

(22) Internationales Anmeldedatum:  
9. November 2001 (09.11.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 55 776.7 10. November 2000 (10.11.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DAUSCH, Wilma,**

**M.** [DE/DE]; Paul-Münch-Strasse 6, 67117 Limburgerhof  
(DE). **ZEITZ, Katrin** [DE/DE]; Tirolestrasse 33, 67067  
Ludwigshafen (DE). **SCHNEIDER, Tanja** [DE/DE];  
Nibelungenstrasse 40, 64625 Bensheim (DE). **AN-  
GEL, Maximilian** [DE/DE]; Bayernstrasse 12, 67105  
Schifferstadt (DE). **DE POTZOLLI, Bernd** [DE/DE];  
Vigilienstrasse 10a, 67098 Bad Dürkheim (DE). **WOOD,  
Claudia** [DE/DE]; Nibelungenstrasse 5, 69469 Weinheim  
(DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-  
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VN, YU, ZA, ZW.

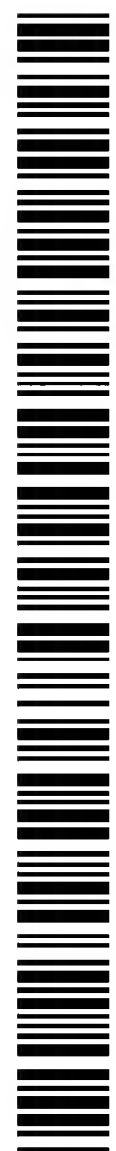
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ACRYLATE POLYMERS BASED ON TERT-BUTYL ACRYLATE AND/OR TERT-BUTYL METHACRYLATE

(54) Bezeichnung: ACRYLATPOLYMERISATE AUF BASIS VON TERT.BUTYLACRYLAT UND/ODER TERT.-BUTYLME-  
THACRYLAT

(57) Abstract: The invention relates to acrylate polymers comprising a K-value ranging from 10 to 60, which can be obtained by the radical polymerization of: 30 to 99 wt. % of tert-butyl acrylate and/or tert-butyl methacrylate designated as monomer A; 1 to 28 wt. % of acrylic acid and/or methacrylic acid designated as monomer B, and; 0 to 60 wt. % of a radically copolymerizable monomer or of a radically copolymerizable monomer mixture designated as monomer C, whereby at least one of monomers C yields a homopolymer with a glass-transition temperature lower than 30 °C, with the provision that the wt. %'s total 100. The radical polymerization is carried out in the presence of alkane thiols with a C chain length of C 14 to C 22. The invention also relates to acrylate polymers comprising a K-value ranging from 10 to 60, which can be obtained by the radical polymerization of: 30 to 99 wt. % of tert-butyl acrylate and/or tert-butyl methacrylate designated as monomer A; 1 to 28 wt. % of acrylic acid and/or methacrylic acid designated as monomer B, and; 0 to 60 wt. % of a radically copolymerizable monomer or of a radically copolymerizable monomer mixture designated as monomer C, whereby at least one of monomers C yields a homopolymer with a glass-transition temperature lower than 30 °C, with the provision that the wt. %'s total 100. The radical polymerization is carried out in the presence of alkane thiols with a C chain length of C 10 to C 22 followed by a hydrogen peroxide treatment. The invention also relates to the use of these acrylate polymers as film formers as well as to their use in cosmetic preparations.

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen werden Acrylatpolymerisate mit einem K-Wert von 10 bis 60, erhältlich durch radikalische Polymerisation von 30 bis 99 Gew.-% tert.-Butylacrylat und/oder tert.-Butyl-methacrylat als Monomeren A, 1 bis 28 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure als Monomeren B und 0 bis 60 Gew.-% einesradikalisch copolymerisierbaren Monomeren oder einer radikalisch copolymerisierbaren Monomerenmischung als Monomerem C, wobei mindestens eines der Monomeren C ein Homopolymerisat mit einer Glastemperatur kleiner als 30 °C liefert, mit der Maßgabe, daß sich die Gew.% zu 100 addieren, in Gegenwart von Alkanthiolen mit der C-Kettenlänge von C 14 bis C 22. Vorgeschlagen werden Acrylatpolymerisate mit einem K-Wert von 10 bis 60, erhältlich durch radikalische Polymerisation von 30 bis 99 Gew.-% tert.-Butylacrylat und/oder tert.-Butylmetjacrylat als Monomerem A, 1 bis 28 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure als Monomerem B und 0 bis 60 Gew.-% eines radikalisch copolymerisierbaren Monomeren oder einer radikalisch copolymerisierbaren Monomerenmischung als Monomerem C, wobei mindestens eines der Monomeren C ein Homopolymerisat mit einer Glastemperatur kleiner als 30 °C liefert, mit der Maßgabe, daß sich die Gew.% zu 100 addieren, in Gegenwart von Alkanthiole mit der C-Kettenlänge von C 10 bis C 22 und anschließender Wasserstoffperoxid-Behandlung, ihre Verwendung als Filmbildner sowie ihre Verwendung in kosmetischen Zubereitungen.



WO 02/38638 A1



**(84) Bestimmungsstaaten** (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

Acrylatpolymerisate auf Basis von tert.-Butylacrylat und/oder tert.-Butylmethacrylat

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Polymerisate auf Basis von tert.-Butylacrylat und/oder tert.-Butylmethacrylat, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung, insbesondere in  
10 kosmetischen Zubereitungen.

Aus der EP 379 082 A1 sind Copolymerisate auf der Basis von tert.-Butylacrylat und/oder tert.-Butylmethacrylat mit einem K-Wert von 10 bis 50 bekannt, die durch radikalische Polymeri-  
15 sation von

- A) 75 bis 99 Gew.-% tert.-Butylacrylat und/oder tert.-Butylmethacrylat,
  - 20 B) 1 bis 25 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und
  - C) 0 bis 10 Gew.-% eines weiteren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren
- 25 erhältlich sind, wobei die Carboxylgruppen der Copolymerisate nicht, teilweise oder vollständig durch Amine neutralisiert sind.

Aus der EP 696 916 B1 sind Copolymerisate auf Basis von tert.-Butylacrylat oder tert.-Butylmethacrylat mit einem K-Wert von  
30 10 bis 50 bekannt, die durch radikalische Polymerisation von

- A) 30 bis 72 Gew.-% tert.-Butylacrylat oder tert.-Butylmethacrylat oder einer Mischung hieraus als Monomerem A,
- 35 B) 10 bis 28 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure oder einer Mischung hieraus als Monomerem B und
- C) 0 bis 60 Gew.-% eines radikalisch copolymerisierbaren Monomeren oder einer radikalisch copolymerisierbaren Monomeren-  
40 mischung als Monomeren C, wobei mindestens eines der Monomeren C ein Homopolymerisat mit einer Glasstemperatur kleiner als 30°C liefert,

erhältlich sind, wobei die Carboxylgruppen der Copolymerisate  
45 nicht, teilweise oder vollständig neutralisiert sind.

## 2

Die beschriebenen Polymerisate eignen sich als Filmbildner in kosmetischen Mitteln. Nachteilig an den bekannten Polymerisaten ist vor allen ihr starker Eigengeruch, der z.T. bei der Lagerung und/oder Formulierung in kosmetischen Mitteln noch zunimmt. Dies  
5 führt dazu, daß die bekannten Produkte nur begrenzt einsetzbar sind. In kosmetischen Formulierungen wird versucht, diesen Eigengeruch der Polymerisate durch den Einsatz von Parfümölen zu überdecken. Abgesehen davon, daß die vollständige Überdeckung des Eigengeruchs nicht immer möglich ist, führt der Einsatz von  
10 Parfümölen in Einzelfällen zu unerwünschten allergischen Reaktionen. Dies limitiert den Einsatz der bekannten Polymerisate in kosmetischen Mitteln. Darüber hinaus sollten die Polymerisate an sich gegenüber den Produkten des Standes der Technik reizärmer sein und somit für den Einsatz in anti-allergenen kosmetischen  
15 Zubereitungen geeignet sein.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat somit darin bestanden verbesserte Polymerisate auf Basis von tert.-Butylacrylat und/oder tert.-Butylmethacrylat zur Verfügung zu stellen, die  
20 aufgrund ihres neutralen Geruchs für ein weites Einsatzspektrum, insbesondere in kosmetischen Mitteln geeignet sind und sich insbesondere auch für Formulierungen ohne den Zusatz von Parfümölen eignen. Hierbei ist insbesondere von Interesse, daß die Polymerisate in kosmetischen Zubereitungen auch nach Lagerung keinen Ei-  
25 gengeruch entwickeln. Daneben sind anwendungstechnischen Eigenschaften, wie Auswaschbarkeit aus dem Haar, Verträglichkeit mit weiteren kosmetischen Inhaltsstoffen, insbesondere Löslichkeit in wasserhaltigen Zubereitungen, Griff und Festigung des behandelten Haars aufweisen erwünscht. Auch die Bereitstellung von Polymeri-  
30 saten, die gegenüber den Produkten des Standes der Technik reizärmer sind, ist wünschenswert.

Die Aufgabe wird gelöst durch Acrylatpolymerisate mit einem K-Wert von 10 bis 60, erhältlich durch radikalische Polymeri-  
35 sation von

- A) 30 bis 99 Gew.-% tert.-Butylacrylat und/oder tert.-Butylmethacrylat als Monomerem A,
- 40 B) 1 bis 28 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure als Monomerem B und
- C) 0 bis 60 Gew.-% eines radikalisch copolymerisierbaren Monomeren oder einer radikalisch copolymerisierbaren  
45 Monomerenmischung als Monomerem C, wobei mindestens eines

## 3

der Monomeren C ein Homopolymerisat mit einer Glas-  
temperatur kleiner als 30°C liefert,

mit der Maßgabe, daß sich die Gew.% zu 100 addieren,

5

in Gegenwart von Alkanthiolen mit der C-Kettenlänge von C 14  
bis C 22.

Die Aufgabe wird gelöst durch Acrylatpolymerisate mit einem K-  
10 Wert von 10 bis 60, erhältlich durch radikalische Polymerisation  
von

A) 30 bis 99 Gew.-% tert.-Butylacrylat und/oder tert.-Butyl-  
methacrylat als Monomerem A,

15

B) 1 bis 28 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure als  
Monomerem B und

20

C) 0 bis 60 Gew.-% eines radikalisch copolymerisierbaren  
Monomeren oder einer radikalisch copolymerisierbaren  
Monomerenmischung als Monomerem C, wobei mindestens  
eines der Monomeren C ein Homopolymerisat mit einer  
Glastemperatur kleiner als 30°C liefert,

25

mit der Maßgabe, daß sich die Gew.% zu 100 addieren,

in Gegenwart von Alkanthiole mit der C-Kettenlänge von C 10  
bis C 22

30

und anschließender Wasserstoffperoxid-Behandlung,

Im Gegensatz zu den Produkten des Standes der Technik, ins-  
besondere zu Polymerisaten gemäß EP 696 916, zeichnen sich die  
so erhältlichen Polymerisate durch Geruchsfreiheit aus und ent-  
35 wickeln auch bei Lagerung sowohl als Einzelsubstanzen als auch in  
kosmetischen Zubereitungen keinen Geruch. Gleichzeitig zeigen die  
so erhältlichen Polymerisate gute filmbildende Eigenschaften und  
gute Verträglichkeit mit üblichen kosmetischen Inhaltsstoffen.

40 Die Acryatpolymerisate werden in bekannter Weise durch radi-  
kalische Polymerisation der Monomeren A, B und gegebenenfalls C  
hergestellt. Hierbei arbeitet man nach den üblichen Polymerisa-  
tionstechniken, zum Beispiel nach den Methoden der Suspensions-,  
Emulsions- oder Lösungspolymerisation.

45



## 4

Die Herstellung der Polymerisate erfolgt in üblicher Weise unter Verwendung von Initiatoren, wie Peroxo- oder Azoverbindungen, beispielsweise Dibenzoyloxid, t-Butylperpivalat, t-Butylper-2-ethylhexanoat, Di-t-Butylperoxid, t-Butylhydroperoxid, 5 2,5-Dimethyl-2,5-di(t)butylperoxy(hexan), Alkalimetall- oder Ammoniumpersulfate, Azo-bis-isobutyronitril, 2,2'-Azo-bis-(2-Methylbutyronitril), 2,2'-Azo-bis-(2,4-dimethylvaleronitril), 1,1'-Azo-bis-(1-cyclohexancarbonitril), 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)salze, 4,4'-Azobis(4-Cyanovaleriansäure) oder 2-(Carbamoylazo)-isobutyronitril etc., Wasserstoffperoxid oder Redox- 10 initiatoren. Die Initiatoren werden üblicherweise in Mengen bis zu 10, vorzugsweise 0,02 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren eingesetzt.

15 Die Emulsionspolymerisation erfolgt üblicherweise unter Sauerstoffausschluß bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 200°C. Die Polymerisation kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden.

20 Vorzugsweise dosiert man zumindest einen Teil der Monomere, Initiatoren und Alkanthiole während der Polymerisation gleichmäßig in das Reaktionsgefäß. Die Monomere, das Alkanthiol und der Initiator können jedoch auch im Reaktor vorgelegt und polymerisiert werden, wobei gegebenenfalls gekühlt werden muß.

25

Nach beendeter Polymerisation kann man zur Senkung des Restmonomergehaltes eine Nachpolymerisation unter Zugabe geeigneter Initiatoren in bekannter Weise durchführen. Gewünschtenfalls kann auch eine physikalische Desodorierung in üblicher Weise erfolgen, 30 beispielsweise durch Einleiten von Wasserdampf.

Als Alkanthiole werden lineare und verzweigte Alkanthiole mit einer C-Kettenlänge von C 10 bis C 22 eingesetzt. Besonders bevorzugt sind lineare Alkanthiole, weiterhin bevorzugt sind 35 Alkanthiole mit einer Kettenlänge von C 14 bis C 22, insbesondere von C 14 bis C 18. Als Alkanthiole seien genannt n-Decanthiol, n-Dodecanthiol, tert.-Dodecanthiol, n-Tetradecanthiol, n-Pentadecanthiol, n-Hexadecanthiol, n-Heptadecanthiol, n-Octadecanthiol, n-Nonadecanthiol, n-Eicosanthiol, n-Docosanthiol.

40 Besonders bevorzugt sind lineare, geradzahlige Alkanthiole.

Die Alkanthiole können auch in Mischungen eingesetzt werden.

Die Alkanthiole werden üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 45 5 Gew.-%, insbesondere 0,25 bis 2 Gew.-% bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere eingesetzt. Üblicherweise werden

## 5

die Alkanthiole zusammen mit den Monomeren der Polymerisation zugesetzt.

Werden Alkanthiole mit einer C-Kettenlänge von C 10 bis C 13 eingesetzt, ist eine anschließende Wasserstoffperoxidbehandlung erforderlich, um geruchlich neutrale Polymerisate zu erhalten. Für diese sich an die Polymerisation anschließende Wasserstoffperoxidbehandlung werden üblicherweise 0,01 bis 2,0 Gew.-%, insbesondere 0,02 bis 1,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,03 bis 0,15 Gew.-% Wasserstoffperoxid, insbesondere 0,1 bis 1,0 Gew.-% bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere eingesetzt. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen die Wasserstoffperoxidbehandlung bei einer Temperatur von 20 bis 100°C, insbesondere von 30 bis 80°C durchzuführen. Die Wasserstoffperoxidbehandlung wird üblicherweise zwischen 30 min. und 240 min., insbesondere zwischen 45 und 90 min. durchgeführt durchzuführen.

Werden Alkanthiole mit einer C-Kettenlänge von C 14 bis C 22 eingesetzt, kann die Wasserstoffperoxidbehandlung entfallen. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann jedoch auch bei dem Zusatz von Alkanthiolen mit einer Kettenlänge von C 14 bis C 22 eine Wasserstoffperoxidbehandlung angeschlossen werden.

Die Polymerisate sollen K-Werte von 10 bis 60, vorzugsweise 15 bis 50 aufweisen. Der jeweils gewünschte K-Wert läßt sich in an sich bekannter Weise durch Wahl der Polymerisationsbedingungen, beispielsweise der Polymerisationstemperatur und der Initiatorkonzentration, einstellen. Gegebenenfalls, insbesondere bei Anwendung der Emulsions- und Suspensionspolymerisation, kann der Einsatz von Reglern, insbesondere von Schwefelverbindungen wie Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglykolat, Thioglykolsäure oder Dodecylmercaptan zur Reduzierung des K-Wertes angebracht sein. Die K-Werte werden nach Fikentscher, Cellulosechemie, Bd. 13, S. 58 bis 64 (1932) bei 25°C in 1 gew.-%iger ethanolischer Lösung gemessen und stellen ein Maß für das Molgewicht dar.

Derartige Polymerisate haben üblicherweise Glastemperaturen zwischen 50 und 130°C, insbesondere zwischen 60 und 100°C.

Wird das Polymerisat durch Emulsionspolymerisation hergestellt, kann die erhaltene Dispersion entweder direkt in eine wäßrige, wäßrig-alkoholische oder alkoholische kosmetische Zubereitung, beispielsweise eine Haarfestigungszubereitung eingearbeitet werden oder es erfolgt eine Trocknung, z.B. Sprühtrocknung, der Dispersion, so daß das Polymerisat als Pulver verwendet und verarbeitet werden kann.

## 6

Das so erhaltene Polymerisat kann direkt (nicht neutralisiert) oder teilweise oder vollständig neutralisiert werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Polymerisat teilweise oder vollständig neutralisiert.

5

Die Neutralisation der Polymerisate erfolgt üblicherweise mit einem Alkalimetallhydroxid oder vorzugsweise mit einem Amin teilweise oder vollständig, zweckmäßigerweise zu 5 bis 100 %, vorzugsweise zu 30 bis 95 %. Die Neutralisation erfolgt bevorzugt

10 mit

- einem Mono-, Di- oder Trialkanolamin mit 2 bis 5 C-Atomen im Alkanolrest, der gegebenenfalls in veretherter Form vorliegt, beispielsweise Mono-, Di- und Triethanolamin, Mono-, Di- und Tri-n-propanolamin, Mono-, Di- und Triisopropanolamin, 2-Amino-2-methylpropanol und Di(2-methoxyethyl)amin,
- einem Alkandiolamin mit 2 bis 5 C-Atomen, beispielsweise 2-Amino-2-methylpropan-1,3-diol und 2-Amino-2-ethylpropan-1,3-diol, oder
- einem primären, sekundären oder tertiären Alkylamin mit insgesamt 5 bis 10 C-Atomen, beispielsweise N,N-Diethylpropylamin oder 3-Diethylamino-1-propylamin.

25

Besonders gute Ergebnisse erhielt man mit 2-Amino-2-methylpropanol, Triisopropanolamin und 2-Amino-2-ethylpropan-1,3-diol und 3-Diethylamino-1-propylamin.

- 30 Als Alkalimetallhydroxide eignen sich zur Neutralisation vor allem Natrium- und Kaliumhydroxid; weiterhin eignen sich zur Neutralisation wässrige Pufferlösungen, wie beispielsweise Puffer basierend auf Alkali- bzw. Ammoniumcarbonat oder -bicarbonat. Die Neutralisationsmittel werden vorzugsweise
- 35 als verdünnte wässrige Lösung zur Dispersion gegeben.

- Zur Modifikation der Eigenschaften des Acrylatpolymerisates kann gegebenenfalls noch wenigstens ein weiteres Monomer C einpolymerisiert sein. Dieses Monomer oder mindestens eines dieser
- 40 Monomere soll dabei ein Homopolymerisat mit einer Glasstemperatur kleiner 30 °C liefern. Vorzugsweise handelt es sich dabei um Monomere die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylacrylate, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylmethacrylate, N-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylacrylamiden und N-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylmethacrylamiden. Besonders bevorzugt
- 45 sind N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylacryl-amide oder -Methacrylamide oder Gemische von zwei oder mehreren dieser Monomere, besonders bevorzugt sind unverzweigte C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylacrylate allein oder in Mischung mit



## 7

verzweigten N-C<sub>3</sub>- bis -C<sub>4</sub>-Alkylacrylamiden. Als C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylreste in den genannten (Meth)acrylaten und (Meth)acrylamiden kommen Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl und t-Butyl in Betracht. Besonders bevorzugte Mono-  
5 mere C sind Ethylacrylat oder ein Gemisch aus Ethylacrylat und N-t-Butylacrylamid.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Acrylatpolymerisat erhalten aus

10

A) 30 bis 72, insbesondere 50 bis 72 Gew.-%, insbesondere 60 bis 70 Gew.-% des Monomeren A,

15 B) 10 bis 28, insbesondere 12 bis 25 Gew.-%, insbesondere 15 bis 23 Gew.-% des Monomeren B und

C) 0 bis 60, insbesondere, 3 bis 38 Gew.-%, insbesondere 7 bis 25 Gew.-% des Monomeren C

20 mit der Maßgabe, daß sich die Gew.-% zu 100 addieren.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Acrylatpolymerisat aus

25 A) tert.-Butylacrylat als Monomerem A,

B) Methacrylsäure als Monomerem B und

30 C) Ethylacrylat oder einer Mischung aus Ethylacrylat und N-tert.-Butylacrylamid als Monomerem C

aufgebaut.

Die erfindungsgemäßen Acrylatpolymerisate zeichnen sich durch  
35 hervorragende filmbildende Eigenschaften aus. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung der Acrylatpolymerisate als Filmbildner.

Die erfindungsgemäßen Acrylatpolymerisate eignen sich weiterhin  
40 zur Verwendung in kosmetischen Zubereitungen. Hier eignen sich insbesondere teilweise oder vollständig neutralisierte Acrylatpolymerisate.

Als kosmetische Zubereitungen seien hautkosmetische Zubereitungen  
45 genannt, insbesondere solche zur Pflege und/oder Reinigung der Haut. Diese liegen insbesondere als W/O- oder O/W-Hautcremes, Tag- und Nachtcremes, Augencremes, Gesichtscresmes, Antifalten-

## 8

- cremes, Feuchthaltecremes, Bleichcremes, Vitamincremes, Hautlotionen, Pflegelotionen und Feuchthaltelotionen vor. Weiterhin eignen sie sich für hautkosmetische Zubereitungen wie Gesichtswasser, Gesichtsmasken, Deodorantien und andere kosmetische
- 5 Lotionen und für die Verwendung in der dekorativen Kosmetik, beispielsweise als Abdeckstift, Theaterfarbe, in Mascara und Lidschatten, Lippenstiften, Kajalstiften, Eyelinern, Makeup, Grundierungen, Rouges und Pudern und Augenbrauenstiften.
- 10 Außerdem können die erfindungsgemäßen Acrylatpolymerisate verwendet werden in Nose-Strips zur Porenreinigung, in Antiaknemitteln, Repellents, Rasiermitteln, Haarentfernungsmitteln, Intimpflegemitteln, Fußpflegemitteln sowie in der Babypflege.
- 15 Die Acrylatpolymerisate können in kosmetischen Zubereitungen als wässrige oder wässrig-alkoholische Lösungen, O/W sowie W/O Emulsionen in Form von Shampoos, Cremes, Schäumen, Sprays (Pumpspray oder Aerosol), Gelen, Gelsprays, Lotionen oder Mousse vorliegen.
- 20 Besonders bevorzugt ist die Verwendung der Acrylatpolymerisate in haarkosmetischen Zubereitungen. Als haarkosmetische Zubereitungen seien genannt Haarkuren, Haarlotionen, Haarspülungen, Haar-
- 25 Hot-Oil-Treatment-Präparate, Conditioner, Curl relaxer, Styling emulsionen, Spitzenfluids, Egalisierungsmittel für Dauerwellen, wrap lotions, Festigerlotionen, Shampoos, Haarwachse, Pomaden, Haarschäume, Haarfärbemittel oder Haarsprays. Besonders bevorzugt ist die Verwendung der Acrylatpolymerisate in Frisurenfestiger, die in Form von Sprayzubereitungen und/oder Haarschäumen vor-
- 30 liegen.
- Die erfindungsgemäßen Acrylatpolymerisate zeichnen sich in haarkosmetischen Zubereitungen durch ihre hohe Verträglichkeit mit den unpolaren Treibmitteln in Sprayzubereitungen, insbesondere
- 35 mit Kohlenwasserstoffen wie n-Propan, iso-Propan, n-Butan, iso-Butan, n-Pentan und Mischungen daraus aus. Sie weisen eine gute haarfestigende Wirkung auf und zeichnen dadurch aus, daß sie das Haar praktisch nicht verkleben.
- 40 Neben der Geruchsfreiheit weisen die Acrylatpolymerisate bei den anwendungstechnischen Eigenschaften in haarkosmetischen Zubereitungen hervorragende Ergebnisse auf. Sie sind in Alkoholen wie Ethanol oder Isopropanol und in Gemischen dieser Alkohole mit Wasser klar löslich. Die Klarheit der Lösungen bleibt auch
- 45 erhalten, wenn die Lösungen in Standard-Sprayformulierungen zusammen mit Treibmitteln wie Dimethylether eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Haarfestigungsmittel sind einwandfrei aus

## 9

dem Haar auswaschbar. Mit ihnen behandeltes Haar weist eine erhöhte Geschmeidigkeit und einen angenehmen natürlichen Griff auf. Die Festigungswirkung ist gleichzeitig dabei hoch, so daß prinzipiell eine Senkung der benötigten Menge an Filmbildner  
5 in der Haarsprayformulierung möglich ist. Aufgrund der Geruchsfreiheit der Acrylatpolymerisate kann bei Bedarf auf einen Zusatz von geruchsüberdeckenden Parfümölen verzichtet werden. Aus den genannten Gründen eignen sich die Acrylatpolymerisate insbesondere als Filmbildner in haarkosmetischen Zubereitungen.

10

Die Acrylatpolymerisate werden üblicherweise in 0,1 bis 20 Gew.-% vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 bis 10 Gew.-% des teilweise oder vollständig neutralisierten Acrylatpolymerisates bezogen auf die kosmetische Zubereitung eingesetzt.

15

Bevorzugt ist die Verwendung der Acrylatpolymerisate in kosmetischen Zubereitungen, insbesondere in Haarsprayzubereitungen, welche die folgenden Bestandteile enthalten:

- 20 - 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 bis 6 Gew.-% des teilweise oder vollständig neutralisierten Acrylatpolymerisates
- 1 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere  
25 10 bis 20 Gew.-% Wasser
- 0 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%, insbesondere  
30 25 bis 50 Gew.-% eines üblichen organischen Lösungsmittels wie vor allem Ethanol, Isopropanol und Dimethoxymethan und daneben auch Aceton, n-Propanol, n-Butanol, 2-Methoxypropan-1-ol, n-Pentan, n-Hexan, Cyclohexan, n-Heptan, n-Octan oder Dichlormethan oder deren Gemische
- 0 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-%, insbesondere  
35 45 bis 60 Gew.-% eines üblichen Treibmittels wie n-Propan, iso-Propan, n-Butan, Isobutan, 2,2-Dimethylbutan, n-Pentan, Isopentan, Dimethylether, Difluorethan, Fluortrichlormethan, Dichlordifluormethan oder Dichlortetrafluorethan, HCF 152 A oder deren Gemische

40

Als Treibmittel (Treibgase) kommen von den genannten Verbindungen vor allem die Kohlenwasserstoffe, insbesondere Propan, n-Butan, n-Pentan und Gemische hieraus sowie Dimethylether und Difluorethan zur Anwendung. Gegebenenfalls werden einer oder mehrere  
45 der genannten chlorierten Kohlenwasserstoffe in Treibmittelmischungen mitverwendet, jedoch nur in geringen Mengen, etwa bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Treibmittelmischung.

## 10

Die erfindungsgemäßen haarkosmetischen Zubereitungen eignen sich auch besonders für Pumpsprayzubereitungen ohne den Zusatz von Treibmitteln oder auch für Aerosolsprays mit üblichen Druckgasen wie Stickstoff, Druckluft oder Kohlendioxid als Treibmittel.

5

Eine wasserhaltige Standard-Sprayformulierung weist beispielsweise die folgende Zusammensetzung auf:

2 bis 10 Gew.-% des zu 100 % mit 2-Amino-2-methylpropanol  
10 neutralisierten Acrylatpolymerisates

10 bis 76 Gew.-% Ethanol

2 bis 20 Gew.-% Wasser

10 bis 60 Gew.-% Dimethylether und/oder Propan/ n-Butan und/oder Propan/iso-Butan

Zur gezielten Einstellung der Eigenschaften von haarkosmetischen Zubereitungen kann es von Vorteil sein, die erfindungsgemäßen Acrylatpolymerisate als Mischung mit weiteren Haarfestigungspolymeren einzusetzen.

Als Haarkosmetik-Polymere eignen sich beispielsweise anionische  
25 Polymere. Solche anionischen Polymere sind von den erfindungsge-  
mäßigen Acrylatpolymerisaten verschiedene Homo- und Copolymerisate  
von Acrylsäure und Methacrylsäure oder deren Salze, Copolymere  
von Acrylsäure und Acrylamid und deren Salze; Natriumsalze von  
Polyhydroxycarbonsäuren, wasserlösliche oder wasserdispergierbare  
30 Polyester, Polyurethane (z.B. Luviset P.U.R) und Polyharnstoffe.  
Besonders geeignete Polymere sind, Copolymere aus Ethylacrylat  
und Methacrylsäure (z.B. Luvimer<sup>®</sup>MAE), Copolymere aus N-tert.-  
Butylacrylamid, Ethylacrylat, Acrylsäure (Ultrahold<sup>®</sup> 8, strong),  
Copolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und gegebenenfalls  
35 weitere Vinylester (z.B. Luviset<sup>®</sup>- Marken), Maleinsäureanhydrid-  
copolymere, ggf. mit Alkoholen umgesetzt, anionische Poly-  
siloxane, z.B. carboxyfunktionelle Copolymere aus Vinyl-  
pyrrolidon, t-Butylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luviskol<sup>®</sup> VBM)  
oder Terpolymere aus tert. Butylacrylat, Methacrylsäure und  
40 Dimethicone Copolyol (z.B. Luviflex<sup>®</sup> Silk).

Als weitere Haarkosmetik-Polymere sind auch neutrale Polymere geeignet wie Polyvinylpyrrolidone, Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat und/oder Vinylpropionat, Polysiloxane, Polyvinyl-  
45 caprolactam und Copolymere mit N-Vinylpyrrolidon, Cellulose-  
derivate, Polyasparaginsäuresalze und Derivate.

## 11

Die Acrylatpolymerisate können in kosmetischen Zubereitungen mit üblichen weiteren Hilfsstoffen formuliert werden. Als weitere übliche Hilfsstoffe seien genannt: Tenside, Ölkörper, Emulgatoren, Co-Emulgatoren, Überfettungsmittel, Perlglanzwachse, 5 Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Fette, Wachse, Silikonverbindungen, Hydrotrope, Konservierungsmittel, Parfümöle, Farbstoffe, Stabilisatoren, pH-Wert Regulatoren, Pflegestoffen wie Panthenol, Phytantriol, Collagen, Vitamine und Eiweißstoffe, Solubilisatoren, Glittersubstanzen, Komplexbildner und derglei- 10 chen enthalten.

Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkoylsarkosinate, Acyltaurate, 15 Acylisethionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefinsulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z.B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen 20 1 bis 10 Ethylenoxid oder Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxideinheiten im Molekül aufweisen.

Geeignet sind zum Beispiel Natriumlaurylsulfat, Ammoniumlaurylsulfat, Natriumlaurylethersulfat, Ammoniumlaurylethersulfat, 25 Natriumlaurylsarkosinat, Natriumoleylsuccinat, Ammoniumlaurylsulfosuccinat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Triethanolamindodecylbenzolsulfonat.

Geeignete amphotere Tenside sind zum Beispiel Alkylbetaine, 30 Alkylamidopropylbetaine, Alkylsulfobetaine, Alkylglycinate, Alkylcarboxyglycinate, Alkylamphoacetate- oder -propionate, Alkylamphodiacetate, oder -dipropionate.

Beispielsweise können Cocodimethylsulfopropylbetain, Lauryl- 35 betain, Cocamidopropylbetain oder Natriumcocamphopropionat eingesetzt werden.

Als nichtionische Tenside sind beispielsweise geeignet die Umsetzungsprodukte von aliphatischen Alkoholen oder Alkylphenolen 40 mit 6 bis 20 C-Atomen in der Alkylkette, die linear oder verzweigt sein kann, mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Die Menge Alkylenoxid beträgt ca. 6 bis 60 Mole auf ein Mol Alkohol. Ferner sind Alkylaminoxide, Mono- oder Dialkylalkanolamide, Fettsäureester von Polyethylenglykolen, ethoxylierte Fettsäureamide, 45 Alkylpolyglykoside oder Sorbitanetherester geeignet.



## 12

Außerdem können die Mittel übliche kationische Tenside enthalten, wie z.B. quaternäre Ammoniumverbindungen, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid.

5 Werden die erfindungsgemäßen Acrylatpolymerisate in Shampooformulierungen eingesetzt, so enthalten diese üblicherweise anionische Tenside als Basistenside und amphotere und nicht-ionische Tenside als Cotenside.

10 Die kosmetischen Zubereitungen enthalten üblicherweise 2 bis 50 Gew.-% Tenside, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 30 Gew.-%.

Als Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis  
 15 von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren mit linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen, Ester von verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>-Carbonsäuren mit linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen, Ester von linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester  
 20 von Hydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen, insbesondere Dioctyl Malate, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fettsäuren, flüssige  
 25 Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren, Ester von C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare und verzweigte C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholcarbonate, Guerbet-  
 30 carbonate, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Alkoholen (z.B. Finsolv<sup>®</sup> TN), lineare oder verzweigte, symmetrische oder unsymmetrische Dialkylether mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle und/oder  
 35 aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht.

Als Emulgatoren kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

40 (1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;

45 (2) C<sub>12/18</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;

## 13

- (3) Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
- 5 (4) Alkylmono- und -oligoglycoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- 10 (5) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- 15 (6) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester, wie z.B. Polyglycerinpolyricinoleat, Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat oder Polyglycerindimerat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
- (7) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- 20 (8) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C<sub>6/22</sub>-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z.B. Sorbit), Alkylglucoside (z.B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucoside (z.B. Cellulose);
- 25 (9) Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate und deren Salze;
- 30 (10) Wollwachsalkohole;
- (11) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- 35 (12) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE-PS 1165574 und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglycose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin oder Polyglycerin sowie
- 40 (13) Polyalkylenglycole.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder

45 an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid

## 14

und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C<sub>12/18</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE-PS 2024051 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt. C<sub>8/18</sub>-Alkylmono- und -oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung sind aus dem Stand der Technik bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glycosidesters gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisierungsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solcher oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C<sub>8/18</sub>-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C<sub>12/18</sub>-Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

## 15

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Mono-glyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei  
5 die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

Als Perlglanzwachse kommen beispielsweise in Frage: Alkylen-glycolester, spezielle Ethylenglycoldisterat; Fettsäurealkanolamide, speziell Kokosfettsäurediethanoamid; Partialglyceride,  
10 speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, speziell langkettige Ester der Weinsäure; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und Fettcarbonate, die in  
15 Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, speziell Lauron und Distearylether; Fettsäuren wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder Behensäure, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoff-  
20 atomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalkohole oder Hydroxyfettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride, Fettsäuren  
25 oder Hydroxyfettsäuren in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerin-poly-12-hydroxystearaten. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-  
30 Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycol-mono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate (z.B. Carbopole® von Goodrich oder Synthalene® von Sigma), Polyacrylamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispiels-  
35 weise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

40

Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, als Wachse kommen u.a. Bienenwachs, Carnaubawachs, Candelillawachs, Montanwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z.B. Cetylstearylalkohol oder Partial-  
45 glyceriden in Frage. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-, Calcium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat bzw. -ricinoleat eingesetzt werden.



## 16

Geeignete Silikonverbindungen sind beispielsweise Dimethylpoly-  
siloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie  
amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-,  
glykosid- und/oder alkylmodifizierte Silikonverbindungen, die  
5 bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen  
können. Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, als Wachse  
kommen u.a. Bienenwachs, Carnaubawachs, Candelillawachs, Montan-  
wachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombi-  
nation mit hydrophilen Wachsen, z.B. Cetylstearylalkohol oder  
10 Partialglyceriden in Frage. Als Stabilisatoren können Metallsalze  
von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-, Calcium-, Aluminium- und/  
oder Zinkstearat eingesetzt werden.

Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner Hydrotrope,  
15 wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole ein-  
gesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen  
vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei  
Hydroxylgruppen. Typische Beispiele sind

- 20 - Glycerin;
- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylen-  
glycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie  
Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekular-  
25 gewicht von 100 bis 1000 Dalton;  
technische Oligoglyceringemische mit einem Eigen-  
kondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische  
Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis  
50 Gew.-%;
- 30 - Metylolverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan,  
Trimetylolpropan, Trimetylolbutan, Pentaerythrit und  
Dipentaerythrit;
- 35 - Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis  
8 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl-  
und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispiels-  
40 weise Sorbit oder Mannit;
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise  
Glucose oder Saccharose;
- 45 - Aminozucker, wie beispielsweise Glucamin.



## 17

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure sowie die in Anlage 6, Teil A und B, der Kosmetikverordnung aufgeführten weiteren Stoffklassen.

5

Der Zusatz von Parfümölen zur Geruchüberdeckung der Polymerisate ist nicht erforderlich. Gegebenenfalls können die kosmetischen Zubereitungen trotzdem Parfümöle enthalten. Als Parfümöle seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen.

- 10 Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris,
- 15 Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise
- 20 Zibet und Castoreum. Typische synthetischen Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutytrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzyl-
- 25 carbonylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal,
- 30 Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonol, zu den Ketonen z.B. die Jonone, cc-Iso-methylionen und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören
- 35 hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl,
- 40 Nelkenöl, Melissenöl, Minzeöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydro-myrcenol, Lilial, Lylal, Citronellol, Phenylethylalkohol, a-Hexylzimaldehyd, Geraniol, Benzylacetat, Cyclamenaldehyd,
- 45 Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylamylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, b-Damascone, Geranium-

## 18

öl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenylelessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romillat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen eingesetzt.

5

Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S. 81-106, zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Weitere geeignete Polymere sind z.B. kationische Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI wie z.B. Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat<sup>®</sup>FC, Luviquat<sup>®</sup>HM, Luviquat<sup>®</sup>MS, Luviquat Care<sup>®</sup>), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam/N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat Hold<sup>®</sup>), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat<sup>®</sup>PQ11), kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidcopolymere (Polyquaternium-7) und Guar-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid (INCI: Hydroxypropyl Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride. Geeignete Polymere sind auch Polyethylenimine und deren Salze, Polyvinylamine und deren Salze.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acrylatpolymerisaten, bei dem man Alkanthiole, insbesondere lineare Alkanthiole mit einer C-Kettenlänge von C 14 bis C 22 einsetzt. Die Alkanthiole werden dabei üblicherweise zusammen mit den polymerisierbaren Monomeren eingesetzt. Die Alkanthiole werden hierbei üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf die polymerisierbaren Monomere eingesetzt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acrylatpolymerisaten, bei dem man Alkanthiole, insbesondere lineare Alkanthiole mit einer C-Kettenlänge von C 10 bis C 22 einsetzt und nach Abschluß der Polymerisation eine Wasserstoffperoxid Behandlung durchführt.

45

## 19

Die nach den erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Acrylatpolymerisate zeichnen sich durch geringen bis keinen Eigengeruch aus.

- 5 Die erfindungsgemäßen Verfahren eignen sich allgemein zur Herstellung von Acrylatpolymerisaten, insbesondere denen in Ansprüchen 1 und 2 beschriebenen.

Darüber hinaus eignen sich die erfindungsgemäßen Verfahren zur  
10 Herstellung von weiteren Acrylatpolymerisaten.

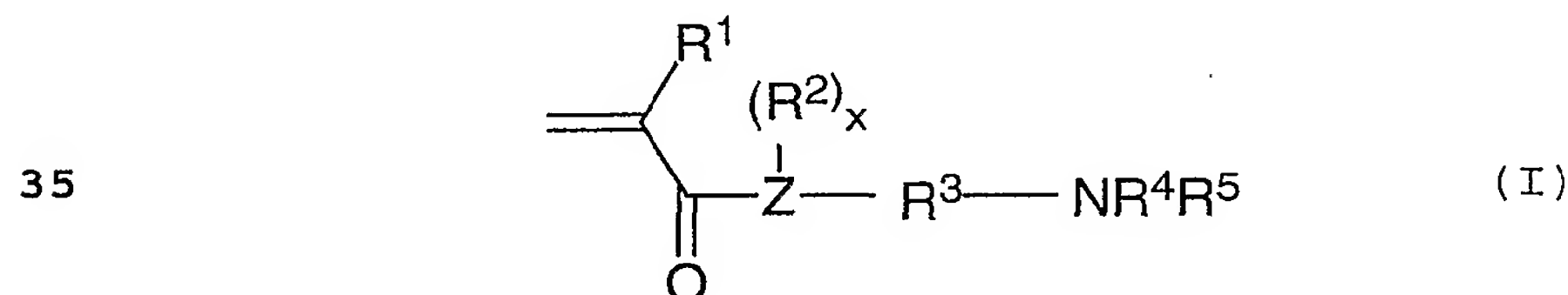
Als Acrylatpolymerisate gelten alle Polymerisate, die zumindest ein Monomer auf Acrylatbasis enthalten.

- 15 Repräsentative aber nicht limitierende Beispiele von geeigneten Monomeren sind zum Beispiel Acrylsäure und deren Salze, Ester und Amide. Die Salze können von jedem beliebigen nicht toxischen Metall, Ammonium oder substituierten Ammonium-gegenionen abgeleitet sein.

20

Die Ester können abgeleitet sein von C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> linearen, C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> verzweigtkettigen, oder C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> carbocyclischen Alkoholen, von mehrfachfunktionellen Alkoholen mit 2 bis etwa 8 Hydroxylgruppen wie Ethylenglycol, Hexylenglycol, Glycerin, and 1,2,6-Hexantriol,  
25 von Aminoalkoholen oder von Alkoholethern wie Methoxyethanol und Ethoxyethanol oder Polyethylenglykolen.

Ferner eignen sich N,N-Dialkylaminoalkylacrylate- und methacrylate und N-Dialkylaminoalkylacryl- und -methacrylamide der  
30 allgemeinen Formel (I)



- mit R<sup>1</sup> = H, Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen,  
40 R<sup>2</sup> = H, Methyl,  
R<sup>3</sup> = Alkylen mit 1 bis 24 C-Atomen, optional substituiert durch Alkyl,  
R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> = C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> Alkylrest,  
Z = Stickstoff für x = 1 oder Sauerstoff für x = 0  
45

## 20

Die Amide können unsubstituiert, N-Alkyl oder N-alkylamino mono-substituiert, oder N,N-dialkylsubstituiert oder N,N-dialkylamino disubstituiert, worin die Alkyl- oder Alkylaminogruppen von C1-C40 linearen, C3-C40 verzweigt-kettigen, oder C3-C40 carbo-

5 cyclischen Einheiten abgeleitet sind. Zusätzlich können die Alkylaminogruppen quarternisiert werden.

Bevorzugte Monomere der Formel I sind N,N-Dimethylaminomethyl-(meth)acrylat, N,N-Diethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethyl-

10 aminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat.

Ebenfalls verwendbare Monomere sind substituierte Acrylsäuren sowie Salze, Ester und Amide davon, wobei die Substituenten an den Kohlenstoffatomen in der zwei oder drei Position der Acrylsäure

15 stehen, und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C1-C4 Alkyl, -CN, COOH besonders bevorzugt Methacrylsäure, Ethacrylsäure und 3-Cyanoacrylsäure. Diese Salze, Ester und Amide dieser substituierten Acrylsäuren können wie oben für die Salze, Ester und Amide der Acrylsäure beschrieben aus-

20 gewählt werden.

Besonders geeignete Monomere sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethylacrylsäure, Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, t-Butylacrylat, 2-Ethylhexyl-

25 acrylat, Decylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Decylmethacrylat, Methylethacrylat, Ethylethacrylat, n-Butylethacrylat, iso-Butylethacrylat, t-Butylethacrylat, 2-Ethylhexylethacrylat, Decyl-

30 ethacrylat, 2,3-Dihydroxypropylacrylat, 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylate, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxyethylethacrylat, 2-Methoxyethylacrylat, 2-Methoxyethylmethacrylat, 2-Methoxyethylethacrylat, 2-Ethoxyethylmethacrylat, 2-Ethoxyethylethacrylat, Hydroxypropyl-

35 methacrylate, Glycerylmonoacrylat, Glycerylmonomethacrylat, Polyalkylenglykol(meth)acrylate, ungesättigte Sulfonsäuren wie zum Beispiel Acrylamidopropansulfonsäure;

Acrylamid, Methacrylamid, Ethacrylamid, N-Methylacrylamid,

40 N,N-Dimethylacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Isopropylacrylamid, N-Butylacrylamid, N-t-Butylacrylamid, N-Octylacrylamid, N-t-Octylacrylamid, N-Octadecylacrylamid, N-Phenylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylmethacrylamid, N-Dodecylmethacrylamid, 1-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol, N,N-Dimethyl-

45 aminomethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Diethylamino-



## 21

butyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminohexyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminooctyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminododecyl(meth)acrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid, N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(dimethylamino)butyl]methacrylamid, N-[8-(dimethylamino)octyl]methacrylamid, N-[12-(dimethylamino)dodecyl]methacrylamid, N-[3-(diethylamino)propyl]methacrylamid, N-[3-(diethylamino)propyl]acrylamid;

Von diesen sind besonders bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylacrylat, Methylemethacrylat, Ethylacrylat, Ethylemethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylemethacrylat, t-Butylacrylat, t-Butylemethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylemethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, N-t-Butylacrylamid, N-Octylacrylamid, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxyethylemethacrylat, Hydroxypropylemethacrylat, Alkylenglykol(meth)-acrylate, ungesättigte Sulfonsäuren wie zum Beispiel Acrylamidopropansulfonsäure oder Diethylsulfat.

Die erfindungsgemäßen Verfahren eignen sich insbesondere für die Herstellung von Homo- und Copolymerisaten von Acrylsäure und Acrylamid und deren Salze, Copolymeren aus tert.-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luvimer<sup>™</sup> 100 P), Copolymere aus Ethylacrylat und Methacrylsäure, (z.B. Luviflex<sup>™</sup> Soft), Copolymere aus N-tert.-Butylacrylamid, Ethylacrylat, Acrylsäure (Ultradhold Strong<sup>™</sup>), Copolymere von Acrylsäure und Methacrylsäure mit hydrophoben Monomeren, z.B. C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylester der (Meth)acrylsäure, C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylvinylester, C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylvinylether und Hyaluronsäure so wie weitere unter den Handelsnamen bekannte Polymere Amerhold DR-25, Ultradhold<sup>™</sup>, Acronal<sup>™</sup>, Acudyne<sup>™</sup>, Lovocryl<sup>™</sup>, Versatyl<sup>™</sup>, Amphomer<sup>™</sup> (28-4910, LV-71), Placise<sup>™</sup> L53, Advantage Plus<sup>™</sup>, Balance<sup>™</sup> (0/55), Acudyne<sup>™</sup> 255.

Die nachfolgende Liste enthält die INCI/CTFA-Bezeichnungen sowie die Hersteller, der Acrylatpolymerisate für die die erfindungsgemäßen Verfahren geeignet sind:

	INCI/CTFA	Polymer	Hersteller
	Acrylates Copolymer	Amerhold DR-25	Amerchol
	Styrene/Acrylates Copolymer	Acronal 290 D, 296 D	BASF
40	Acrylates/Acrylamide Copolymer	Ultradhold 8	BASF
	Acrylates/Acrylamide Copolymer	Ultradhold Strong	BASF
	Acrylates Copolymer	Luviflex Soft	BASF
	Acrylates Copolymer	Luvimer 100P, 36D, 30E	BASF
	Methacryloyl Ethylbetaine/Acrylates Copolymer	Diaformer	Clariant
45	Acrylates/Diacetoneacrylamide Copolymer	Placize L-53	Goo Chemical



	INCI/CTFA	Polymer	Hersteller
5	Vinyl Caprolactam/ PVP/Dimethylaminoethyl Meth- acrylate Copolymer	Copolymer VC 713 (= Advantage HC)	ISP
	Vinyl Caprolactam/ PVP/Dimethylaminoethyl Meth- acrylat Copolymer	H <sub>2</sub> OLD® EP-1	ISP
	VA/Butyl Maleate/Isobornyl Acrylate	Advantage Plus	ISP
10	PVP/DMAPA Acrylates Copolymer	Styleeze CC-10	ISP
	PVP/Vinylcaprolactam/DMAPA Acrylates Copolymer	Aquaflex SF-40	ISP
15	Octylacrylamide/Acrylates/ Butylaminoethyl Methacrylate Copolymer	Amphomer 28-4910	National Starch
	Octylacrylamide/Acrylates/ Butylaminoethyl Methacrylate Copolymer	Amphomer LV-71	National Starch
20	Acrylates/Octylacrylamide Copolymer	Versatyl 42	National Starch
	Octylacrylamide/Acrylates Copolymer	Versatyl 90	National Starch
25	Acrylates Copolymer	Balance 0/55	National Starch
	Octylacrylamide/Acrylates/Bu- tylaminoethyl Methacrylate Copolymer	Lovocryl 47	National Starch
	Acrylates/Hydroxyesters Acrylates	Acudyne	Rohm & Haas

- 30 Die Polymerisationsverfahren können durchgeführt werden als Lösungspolymerisation, Emulsionspolymerisation, umgekehrte Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation, umgekehrte Suspensionspolymerisation oder Fällungspolymerisation sein, ohne daß die verwendbaren Methoden darauf beschränkt sind. Bei der
- 35 Lösungspolymerisation können Wasser oder übliche organische Lösungsmittel als Lösungsmittel verwendet werden.

#### Beispiele

- 40 Beispiel 1 Herstellung eines Acrylatpolymerisates B 5 (Emulsionspolymerisation)

- Aus 2,5 g Natriumlaurylsulfat, 15,6 g eines handelsüblichen nichtionischen Emulgators, 300 g Wasser, 140 g Methacrylsäure
- 45 (Monomer B), 490 g tert.-Butylacrylat (Monomer A), 70 g Ethylacrylat (Monomer C) und 3 g tert.-Dodecylmercaptan, wurde eine Emulsion hergestellt. Diese Emulsion wurde im Zulaufverfahren in

## 23

ein Polymerisationsgefäß, das 750 g Wasser enthielt, innerhalb einer Polymerisationsdauer von ca. 2 bis 4 Stunden bei ca. 75 bis 85°C zudosiert. Der Polymerisationsinitiator, 1,1 g Natriumpersulfat gelöst in 14,9 g Wasser, wurde bei Zulaufbeginn der  
5 Emulsion zugegeben. Nach Ende der Polymerisation wurden bei 60 bis 70°C 3,6 g Wasserstoffperoxid (50 %ig) zudosiert.

Die Herstellung der übrigen Beispiele (B1 bis B4 und B6 bis B 9) sowie der Vergleichsbeispiele V1 (gemäß EP 696 916) bis V 5  
10 erfolgte entsprechend Beispiel 1. Die entsprechenden Mengen an Monomeren A, B und C sowie die Art und Menge an Alkanthiol sowie gegebenenfalls Wasserstoffperoxid sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

15 Die geruchliche Beurteilung der hergestellten Acrylatpolymerisate erfolgte durch ein Panel von 4 Prüfern. Dazu wurden die gemäß den Beispiele hergestellten Acrylatpolymerisate getrocknet, 30 % in Ethanol gelöst und anschließend als 3 %ige wässrige Lösung formuliert und zu 100 % mit 2-Amino-2-methylpropanol  
20 neutralisiert. Die Bewertung der geruchlichen Eigenschaften erfolgt nach folgender Klassifizierung:

"1" kein Geruch

"2" schwacher, unangenehmer Geruch

25 "3" starker, unangenehmer Geruch

30

35

40

45

## 24

	Beisp Nr.	Zusammensetzung [Gew.-%]				Zusatz	Zusatz [Gew.-%]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Menge [Gew.-%]	Geruch
		t-BA	MAS	EA	t-BAA				
5	V 1	70	18	12	—	Mercaptoethanol	0,3	—	2
	V 2	72	18	10	—	n-Butanthiol	0,15	—	3
	V 3	72	18	10	—	n-Butanthiol	0,15	0,40	3
	V 4	65	15	20	—	1-Octanthiol	0,45	0,50	3
10	B 1	65	15	20	—	Decanthiol	0,50	0,30	1
	B 2	65	20	5	10	Decanthiol	0,50	0,40	1
	B 3	65	15	20	—	Decanthiol	0,50	0,50	1
	V 5	65	15	10	10	n-Dodecanthiol	0,45	—	2
15	V 6	70	20	10	—	tert-Dodecanthiol	0,40	—	2
	B 4	65	15	10	10	n-Dodecanthiol	0,45	0,30	1
	B 5	70	20	10	—	n-Dodecanthiol	0,40	0,25	1
	B 6	67	23	10	—	n-Dodecanthiol	0,43	0,50	1
20	B 7	67	23	10	—	n-Dodecanthiol	0,4	0,11	1
	B 8	50	20	20	10	n-Dodecanthiol	0,35	0,40	1
	B 9	67	23	10	—	n-Octadecanthiol	0,50	0,20	1
	B 10	60	20	20	—	n-Octadecanthiol	0,50	0,50	1

## Erklärungen zur Tabelle

- 25 t-BA = tert.-Butylacrylat  
 MAS = Methacrylsäure  
 AS = Acrylsäure  
 EA = Ethylacrylat  
 t-BAA = N-tert.-Butylacrylamid

30

35

40

45

## Rezepturbeispiele

5	Inhaltsstoff	INCI	Rezeptur 1	Rezeptur 2	Rezeptur 3	Rezeptur 4
			Aerosol Haarspray	Aerosol Haarspray	Aerosol Haarspray	Pumpspray
			Angaben in Gew.-%			
10	Acrylatpolymerisat gemäß Beispiel 1, zu 100 % neutralisiert mit AMP	Acrylate Copolymer	4,0	2,0	4,0	5,0
	2-Amino-2-methylpropanol (AMP)	Aminomethyl Propanol	0,95	0,47	0,93	1,18
	Wasser	Water	—	—	7,15	13,82
15	Dow Corning 190 Polyether oder Wacker DMC 6031	Dimethicone Copolyole	0,1		0,01	
	Luvitol EHO	Cetearyl Octanoate	0,1			
	Dow Corning 344 fluid oder Wacker CM 040	Cyclomethicone			0,05	
	D-Panthenol USP	Panthenol		0,1		
20	Abil B 8843 oder Wacker DMC 6032	Dimethicone Copolyole		0,1		
	Ethanol abs.	Alcohol	54,75	47,23		80,00
	Ethanol 96 %	Alcohol			42,77	
	Propane/Butane	Propane/Butane	40,0	50,0		
	Dimethyl Ether	Dimethyl Ether			45,0	

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Acrylatpolymerisate mit einem K-Wert von 10 bis 60 erhältlich  
5 durch radikalische Polymerisation von
- 30 bis 99 Gew.-% tert.-Butylacrylat und/oder tert.-Butylmethacrylat als Monomerem A,
  - 10 - 1 bis 28 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure als Monomerem B und
  - 15 - 0 bis 60 Gew.-% eines radikalisch copolymerisierbaren Monomeren oder einer radikalisch copolymerisierbaren Monomerenmischung als Monomerem C, wobei mindestens eines der Monomeren C ein Homopolymerisat mit einer Glasktemperatur kleiner als 30°C liefert,
- mit der Maßgabe, daß sich die Gew.-% zu 100 addieren,  
20 in Gegenwart von Alkanthiolen mit der C-Kettenlänge von C 14 bis C 22.
2. Acrylatpolymerisate mit einem K-Wert von 10 bis 60, erhältlich  
25 lich durch radikalische Polymerisation von
- 30 bis 99 Gew.-% tert.-Butylacrylat und/oder tert.-Butylmethacrylat als Monomerem A,
  - 30 - 1 bis 28 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure als Monomerem B und
  - 35 - 0 bis 60 Gew.-% eines radikalisch copolymerisierbaren Monomeren oder einer radikalisch copolymerisierbaren Monomerenmischung als Monomerem C, wobei mindestens eines der Monomeren C ein Homopolymerisat mit einer Glasktemperatur kleiner als 30°C liefert,
- mit der Maßgabe, daß sich die Gew.-% zu 100 addieren  
40 in Gegenwart von Alkanthiolen mit der C-Kettenlänge von C 10 bis C 22
- und anschließender Wasserstoffperoxid-Behandlung,  
45



## 27

3. Acrylatpolymerisate nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man lineare Alkanthiole einsetzt.
4. Acrylatpolymerisate nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,1 bis 5 Gew.-% Alkanthiole  
5 - bezogen auf die polymerisierbaren Monomere - einsetzt.
5. Acrylatpolymerisate nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomere C ausgewählt ist aus der  
10 Gruppe, die gebildet wird von C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylacrylaten, C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Methacrylaten, N-C<sub>1</sub>- bis -C<sub>18</sub>-Alkylacrylamiden und N-C<sub>1</sub>- bis -C<sub>18</sub>-Methacrylamiden.
6. Acrylatpolymerisate nach einem der zuvor genannten Ansprüche,  
15 dadurch gekennzeichnet, daß man
- A) 30 bis 72 Gew.-% des Monomeren A,  
B) 10 bis 28 Gew.-% des Monomeren B und  
C) 0 bis 60 Gew.-% des Monomeren C  
20 einsetzt mit der Maßgabe, daß sich die Gew.-% zu 100 addieren.
7. Acrylatpolymerisat nach einem der zuvor genannten Ansprüche,  
25 dadurch gekennzeichnet, daß man
- A) tert-Butylacrylat als Monomeres A  
B) Methacrylsäure als Monomeres B  
C) Ethylacrylat oder eine Mischung aus Ethylacrylat und  
30 N-tert.-Butylacrylamid als Monomeres C einsetzt.
8. Verwendung eines Acrylatpolymerisates nach einem der zuvor  
35 genannten Ansprüche als Filmbildner.
9. Verwendung eines Acrylatpolymerisates nach einem der zuvor genannten Ansprüche in kosmetischen Zubereitungen.
- 40 10. Verwendung nach Anspruch 9 in haarkosmetischen Zubereitungen.
11. Verfahren zur Herstellung von Acrylatpolymerisaten, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Gegenwart von Alkanthiolen mit einer C-Kettenlänge von C 14 bis C 22 durch-  
45 führt.

## 28

12. Verfahren zur Herstellung von Acrylatpolymerisaten, dadurch gekennzeichnet, daß man
- 5       a) die Polymerisation in Gegenwart von Alkanthiolen mit einer C-Kettenlänge von C 10 bis C 22 durchführt und anschließend
- b) eine Behandlung mit Wasserstoffperoxid durchführt.
- 10 13. Verfahren nach den Ansprüchen 11 und/oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,1 bis 5 Gew.-% Alkanthiol - bezogen auf die Menge an zu polymerisierenden Monomeren - einsetzt.
- 15 14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung mit 0,01 bis 2 Gew.-% Wasserstoffperoxid - bezogen auf die Menge an zu polymerisierenden Monomeren - durchführt.
- 20 15. Verwendung von Alkanthiolen mit einer C-Kettenlänge von C 14 bis C 22 zur Herstellung von Acrylatpolymerisaten.

25

30

35

40

45

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No  
PCT/EP 01/12976

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08F220/18 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 199 08 183 A (BASF) 31 August 2000 (2000-08-31) ----	
A	WO 00 64983 A (KANEKA CORP.) 2 November 2000 (2000-11-02) ----	
A	EP 0 379 082 A (BASF) 25 July 1990 (1990-07-25) cited in the application -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## ° Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 April 2002

Date of mailing of the international search report

18/04/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Interna

Application No

PCT/EP 01/12976

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19908183	A	31-08-2000	DE 19908183 A1	31-08-2000
			WO 0050480 A1	31-08-2000
			EP 1165639 A1	02-01-2002
WO 0064983	A	02-11-2000	AU 3678900 A	10-11-2000
			BR 0009309 A	05-02-2002
			WO 0064983 A1	02-11-2000
			JP 2001002876 A	09-01-2001
EP 379082	A	25-07-1990	DE 3901325 A1	19-07-1990
			CA 2007252 A1	18-07-1990
			DE 59002124 D1	09-09-1993
			EP 0379082 A2	25-07-1990
			ES 2058610 T3	01-11-1994
			JP 2262508 A	25-10-1990
			JP 2807016 B2	30-09-1998
			US 5306484 A	26-04-1994

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interne

Aktenzeichen

PCT/EP 01/12976

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F220/18 A61K7/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 199 08 183 A (BASF) 31. August 2000 (2000-08-31) ---	
A	WO 00 64983 A (KANEKA CORP.) 2. November 2000 (2000-11-02) ---	
A	EP 0 379 082 A (BASF) 25. Juli 1990 (1990-07-25) in der Anmeldung erwähnt -----	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&amp;\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. April 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18/04/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cauwenberg, C



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

s Aktenzeichen

PCT/EP 01/12976

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
DE 19908183	A	31-08-2000	DE	19908183	A1		31-08-2000	
			WO	0050480	A1		31-08-2000	
			EP	1165639	A1		02-01-2002	
<hr/>								
WO 0064983	A	02-11-2000	AU	3678900	A		10-11-2000	
			BR	0009309	A		05-02-2002	
			WO	0064983	A1		02-11-2000	
			JP	2001002876	A		09-01-2001	
<hr/>								
EP 379082	A	25-07-1990	DE	3901325	A1		19-07-1990	
			CA	2007252	A1		18-07-1990	
			DE	59002124	D1		09-09-1993	
			EP	0379082	A2		25-07-1990	
			ES	2058610	T3		01-11-1994	
			JP	2262508	A		25-10-1990	
			JP	2807016	B2		30-09-1998	
			US	5306484	A		26-04-1994	
<hr/>								